

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **57-005266**
 (43)Date of publication of application : **12.01.1982**

(51)Int.CI.

H01M 4/90

(21)Application number : **55-078996**
 (22)Date of filing : **13.06.1980**

(71)Applicant : **HITACHI LTD**
 (72)Inventor : **HORIBA TATSUO
TAMURA KOKI**

(54) MANUFACTURE OF FUEL ELECTRODE FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To make a catalyst to be evenly and firmly held by an electrode base, and enhance the activity of the catalyst by preparing a catalyst holding powder consisting of both a carbon powder coated with platinum, and a co-catalyst deposited over the former carbon powder, and applying a mixture of the catalyst holding powder and a binding agent to the electrode base.

CONSTITUTION: A mixture of methanol and water is added with a carbon powder such as acetylene black, polyvinyl alcohol, and chloroplatinic acid. Thus prepared mixture solution is subjected to reflux heating at an appropriate temperature, before the product developed in this solution is filtered off and dried, thus platinum being deposited on the carbon powder. The above carbon powder coated with platinum, next, is dispersed in a solution of a co-catalyst such as tin, titanium, rhenium and ruthenium. After that, the dispersion is put in a container, in which an active electrode and its counter electrode are installed, so as to make the dispersion to flow, and thereby the co-catalyst is electrically deposited over the carbon powder coated with platinum. Thus obtained powder holding the co-catalyst, together with a binder such as polytetrafluoroethylene or polyvinyl chloride, is applied to an electrode base.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑯ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭57-5266

⑯ Int. Cl.³
H 01 M 4/90

識別記号
7268-5H

庁内整理番号
7268-5H

⑯ 公開 昭和57年(1982)1月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑯ 燃料電池用燃料極の製造方法

⑯ 特 願 昭55-78996

⑯ 出 願 昭55(1980)6月13日

⑯ 発明者 堀場達雄

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑯ 発明者 田村弘毅

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑯ 出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

⑯ 代理人 弁理士 高橋明夫

明細書

発明の名称 燃料電池用燃料極の製造方法

特許請求の範囲

- 表面に化学的方法によつて白金を析出させた炭素粉末に対し、電着法によつて助触媒を析出させた触媒担持粉末を接着剤を介して極基体に塗布することを特徴とする燃料電池用燃料極の製造方法。
- 前記電着法は流动電着法であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 前記助触媒はスズ、チタン、レニウム、およびルテニウムから選ばれる1種以上の成分であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 前記電着法は電着浴に助触媒と主触媒である白金を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は燃料電池用燃料極の製造方法に係り、特にメタノール、ホルムアルデヒド(ホルマリン)、

ギ酸などを燃料とする酸性電解液燃料電池の製造方法に関する。

従来、この種の電極触媒としては白金が広く用いられている。白金を使用すれば燃料極として一定の性能は得られるが、分極が大きいために十分なものと言えない。そこで白金触媒を改良するために種々の試みがなされている。それらのうち最も有効な方法として、白金に第2の元素を加え、触媒表面の電子状態を変化させて活性を向上させる方法がある。この方法には、例えは白金にスズ、チタン、レニウム、ルテニウムなどの助触媒を共電着法によつて加える方法が有効であるとされている。特にスズ、チタンは安価であり、かつ電着後も化学安定性が大きいため、実用的観点から注目されている。しかしながらこのような共電着法は触媒の混合浴液中に浸漬された極基体表面に触媒を電着させるものであるため、実用的寸法の極基体の大きさに対応する電解槽および触媒の混合浴液量が必要となる。また実用的寸法の電極を得るために均一に電着することが困難であり、電

着物が強度的に高い欠点がある。

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点をなくし、電解槽などの電着用装置を小型化して実用的寸法の高性能燃料電池用燃料極の製造方法を提供することにある。

本発明は、表面に化学的方法によつて白金を析出させた炭素粉末に対し、電着法によつて助触媒を析出させた触媒担持粉末を結着剤を介して極基体に塗布することを特徴とする。すなわち本発明は助触媒の電着は白金を析出させた炭素粉末に対して行うことによつて電着用装置の小型化を図り、極基体に対する触媒の担持は結着剤を介して行うことによつて極基体に対する触媒の担持を均一かつ強固なものとし、しかも触媒の表面積を大巾に拡大させ触媒活性を向上させたものである。

本発明において、炭素粉末に化学的方法によつて白金を担持させる方法は任意であるが、白金を担持させた炭素粉末をできるだけ微粉末形状とする点から、次のような方法が望ましい。メタノールと水との混合物中にアセチレンブラックなどの

助触媒が析出された触媒担持粉末は電極基体に結着剤を介して塗布される。結着剤は燃料および電解液に対して耐食性を有するとともにめれの少ないものが有効である。このような観点から、結着剤として、特にポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂を有効例として挙げることができる。電極基体は白金、タンタル、ニオブなどの金網体がよい。

以上のようにして得られた燃料極は第1図に示す液体燃料型燃料電池に使用される。第1図において、1は燃料入口、2は燃料室、3は燃料極である。この燃料極3は電解液室4を介して酸化剤極5と向かい合つており、酸化剤極5は電極基体、触媒および防水膜からなつてゐる。酸化剤極5の片面は酸化剤入口6および排ガス出口8が設けられた酸化剤室7に面している。本発明の燃料極が使用される燃料電池において、燃料はメタノールの他にホルムアルデヒド、ギ酸などが使用でき、また電解質として硫酸の他にリン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの強酸、水酸化カリウム

炭素粉末、ポリビニルアルコール、塩化白金酸を加え適度の温度で還流加熱し、沪別水洗乾燥して炭素粉末上に白金を析出させる。本発明はこのよにして得られた白金析出炭素粉末面に対し、電着法によつて助触媒が析出される。この電着法として、前記の白金析出炭素粉末を助触媒の溶液中に分散させ、これを作用極と対極とを設置した電解槽中で流動させる流動電着法が望ましい。流動電着法によれば、電着浴中における被電着物および電着物の濃度が高い場合にも小型の電解槽で効率よく電着を行うことができる。

このようにして炭素粉末表面に析出した白金の表面に助触媒が析出されるため、触媒の表面積が大きく高活性の触媒作用を示すことになる。ここで助触媒としては、スズ、チタン、レニウム、ルテニウムなどを挙げることができる。助触媒は1種以上用いることができる。なお本発明において、電着浴中には前記助触媒の他に主触媒である白金を含有させてもよい。

炭素粉末面に主触媒である白金が析出された後、

などのアルカリが使用できる。

実施例1

メタノールと水の1:1の混合物中へアセチレンブラック5g、ポリビニルアルコール1g、塩化白金酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)3gを加え70°Cで4時間還流加熱し、沪別水洗、乾燥する。このようにして得られた粉末5gを1Mの塩酸500mlに分散し、1~3gの四塩化スズ($SnCl_4$)を加える。ここへ白金金網からなる5~50mlの作用極と陽イオン交換で隔てられた白金金網の対極を設けマグネットスターラで攪拌しながら白金金網作用極に対して5~50mA/mlの電流を1~10時間通電し流動電着する。その後沪別、乾燥し、粉末を得る。該粉末を6重量部、ポリテトラフルオロエチレンの結着剤を1重量部の割合で混合したものをタンタルの金網上に35mg/mlずつ塗布することにより電極が得られる。この電極を酸性電解液型メタノールー空気燃料電池のメタノール極として使用するために3Mの硫酸と1Mのメタノールを含む40°Cの

アノライト中で電流密度-電位特性を測定した結果を第2図のAに示す。また比較のために、本発明のように最初に白金を化学的方法でアセチレンプラックに担持せずに直接白金とスズをアセチレンプラック上に流動電着した粉末を金網上に結着塗布して得られたメタノール極の性能を第2図のBに示す。更に白金、アセチレンプラックを基体金網上へ塗布したのち白金、スズの共電着をしたメタノール極の性能を第2図のCに示す。A、B、Cのいずれも触媒担持量は同一にしてある。

実施例2

上記実施例1において、流動電着浴へ白金担持炭素粉末、四塩化スズの他に、塩化白金酸を1~4g加える。この他の条件はすべて実施例1と同様にする。そのようにして得られたメタノール極の性能を第2図のDに示す。

第2図によれば、本発明によるメタノール極A、Dはメタノール極B、Cよりも優れた性能を示している。これはメタノール極Aの場合、まず最初に微細な白金粒子を化学的方法によつて炭素粒子

上へ析出させたことにより、それが核となつて微細な白金-スズ粒子が均一がつ、強固に得られたことによると考えられる。メタノール極Bの場合は最初に炭素粒子上に白金が析出していないので析出の核がなく、微細になりにくく、かつ炭素粒子との密着性が悪いものと思われる。メタノール極Cの場合は、炭素塗布基体表面にのみ析出して微細粒子にはなり得ず平滑な表面となつていて触媒の有効利用は更に困難になつてゐるものと思われる。

以上のように本発明によれば、小型の装置で実用的寸法の燃料極を製造することができ、かつ得られる燃料極は分極が小さく性能がよい。

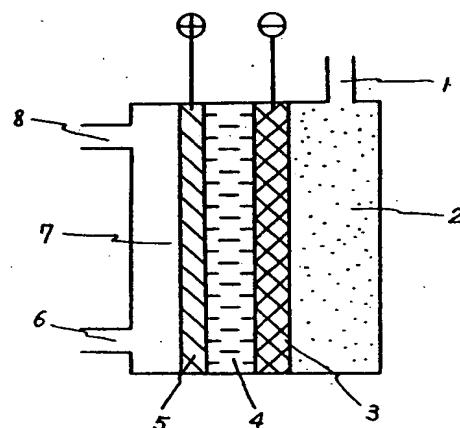
図面の簡単な説明

第1図は液体燃料型燃料電池の概略的断面図、第2図は実施例および比較例で得られた燃料極の電流密度-電位特性を示すグラフである。

2…燃料室、3…燃料極、4…電解液室、5…酸化剤室、7…酸化剤室。

代理人弁理士高橋明夫

第1図



第2図

